

10/50/457  
01-30-03  
PCT/JP 03/00874

日本国特許庁 30.01.03  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2002年 1月30日

REC'D 28 MAR 2003

WIPO PCT

出願番号  
Application Number:

特願2002-021107

[ST.10/C]:

[JP2002-021107]

出願人  
Applicant(s):

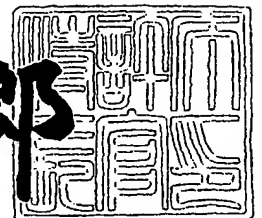
協和油化株式会社

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3014822

【書類名】 特許願

【整理番号】 H14-009YT3

【提出日】 平成14年 1月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 63/00

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市大協町二丁目3番地 協和油化株式会社  
四日市研究所内

【氏名】 村山 俊一

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市大協町二丁目3番地 協和油化株式会社  
四日市研究所内

【氏名】 中野 芳夫

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市大協町二丁目3番地 協和油化株式会社  
四日市研究所内

【氏名】 村田 繁

【特許出願人】

【識別番号】 000162607

【氏名又は名称】 協和油化株式会社

【代表者】 菊池 斐雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008419

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

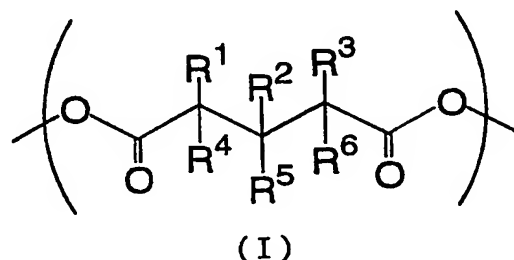
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分子内に一般式 (I)

【化 1】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、同一または異なって水素原子または低級アルキルを表すが、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ のうち少なくとも1つは低級アルキルである)で表される構造単位を有するポリエステル。

【請求項 2】  $R^1$ および $R^3$ が同一または異なって低級アルキルであり、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ が水素原子である請求項 1 記載のポリエステル。

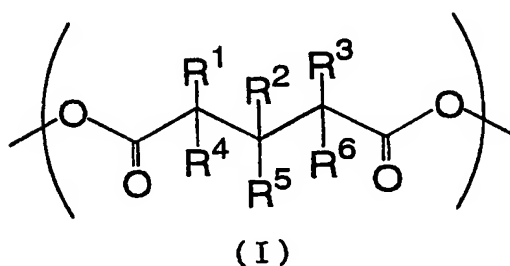
【請求項 3】  $R^1$ および $R^3$ がともにエチルであり、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ が水素原子である請求項 1 記載のポリエステル。

【請求項 4】 数平均分子量が300～1,000,000の範囲である請求項 1～3 のいずれかに記載のポリエステル。

【請求項 5】 末端が水酸基またはカルボキシル基である請求項 1～4 のいずれかに記載のポリエステル。

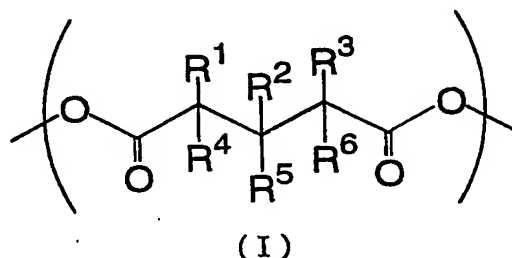
【請求項 6】 分子内に一般式 (I)

【化 2】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、それぞれ前記と同義である)で表される構造単位を有し、両末端に水酸基を有するポリエステルとイソシアネート化合物とを50～150℃で反応させることを特徴とする一般式 (I)

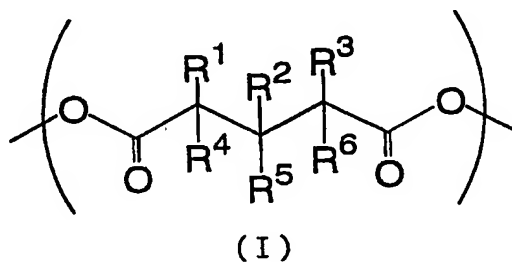
【化 3】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、それぞれ前記と同義である)で表される構造単位を有するポリウレタンの製造法。

【請求項 7】 分子内に一般式 (I)

【化 4】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、それぞれ前記と同義である)で表される構造単位を有するポリウレタン。

【請求項 8】  $R^1$  および  $R^3$  が同一または異なって低級アルキルであり、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  が水素原子である請求項 7 記載のポリウレタン。

【請求項 9】  $R^1$  および  $R^3$  がともにエチルであり、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  が水素原子である請求項 7 記載のポリウレタン。

【請求項 10】 重量平均分子量が 10,000～3,000,000 の範囲である請求項 7～9 のいずれかに記載のポリウレタン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、各種の成形材料、生分解性材料、塗料、接着剤、ポリウレタンまたはポリエステルエラストマー等の原料、エポキシ樹脂の硬化剤等の用途に有用であるポリエステルおよび各種の成形材料、生分解性材料、塗料、接着剤等の用途に有用であるポリウレタンに関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリエステルは、各種の成形材料、生分解性材料、塗料、接着剤、ポリウレタンまたはポリエステルエラストマー等の原料、エポキシ樹脂の硬化剤等の用途に有用である。しかし、従来知られている、アジピン酸等を原料としたポリエステルは、加水分解しやすく、耐加水分解性に優れたポリエステルが望まれている。

【0003】

また、各種の成形材料、生分解性材料、塗料、接着剤等に有用であるポリエステルポリオールを原料としたポリウレタンも同様に加水分解しやすく、耐加水分解性に優れたポリウレタンが望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、耐加水分解性に優れるポリエステルおよびポリウレタンを提供することにある。

【0005】

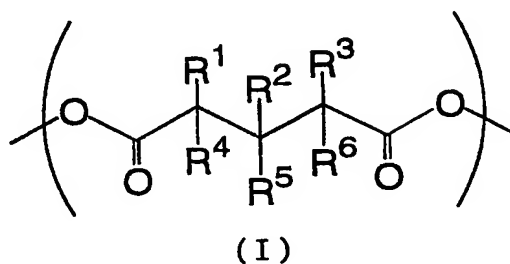
【課題を解決するための手段】

本発明は、以下の [1] ~ [10] を提供する。

[1] 分子内に一般式 (I)

【0006】

【化5】



【0007】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、同一または異なって水素原子または低級アルキルを表すが、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ のうち少なくとも1つは低級アルキルである) で表される構造単位を有するポリエステル。

[2]  $R^1$ および $R^3$ が同一または異なって低級アルキルであり、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ が水素原子である [1] 記載のポリエステル。

[3]  $R^1$ および $R^3$ がともにエチルであり、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ が水素原子である [1] 記載のポリエステル。

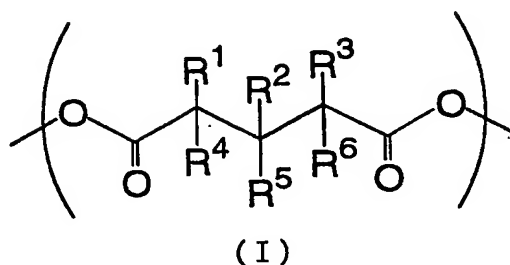
[4] 数平均分子量が 300 ~ 1,000,000 の範囲である [1] ~ [3] のいずれかに記載のポリエステル。

[5] 末端が水酸基またはカルボキシル基である [1] ~ [4] のいずれかに記載のポリエステル。

[6] 分子内に一般式 (I)

【0008】

【化6】

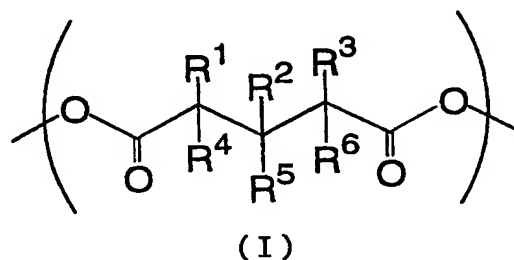


【0009】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、それぞれ前記と同義である)で表される構造単位を有し、両末端に水酸基を有するポリエステルとイソシアネート化合物とを50～150℃で反応させることを特徴とする一般式(I)

【0010】

【化7】



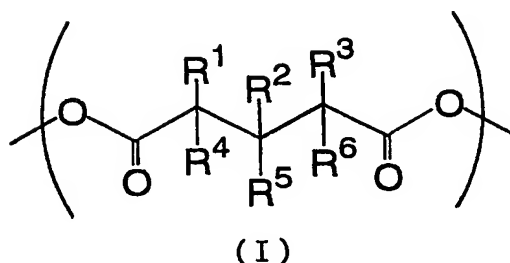
【0011】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、それぞれ前記と同義である)で表される構造単位を有するポリウレタンの製造法。

〔7〕分子内に一般式(I)

【0012】

【化 8】



【0013】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、それぞれ前記と同義である)で表される構造単位を有するポリウレタン。

〔8〕 $R^1$ および $R^3$ が同一または異なって低級アルキルであり、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ が水素原子である〔7〕記載のポリウレタン。

〔9〕 $R^1$ および $R^3$ がともにエチルであり、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ が水素原子である〔7〕記載のポリウレタン。

〔10〕重量平均分子量が10,000～3,000,000の範囲である〔7〕～〔9〕のいずれかに記載のポリウレタン。

【0014】

【発明の詳細な説明】

一般式 (I) 中の基の定義において、低級アルキルとしては、例えば、炭素数1～6の直鎖または分枝状のアルキルがあげられ、その具体例としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル等があげられ、中でも炭素数1～3のアルキル (メチル、エチル、プロピル、イソプロピル) が好ましく、さらには、エチルがより好ましい。

【0015】

本発明のポリエステルとしては、一般式 (I) において、 $R^1$ および $R^3$ が同一または異なって低級アルキルであり、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ が水素原子であるものが好ましく、さらには、 $R^1$ および $R^3$ がエチルであり、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ が水素原子であるものがより好ましい。



## 【0016】

本発明のポリエステルは、一般式（I）で表される構造単位に対応する分枝グルタル酸を含むジカルボン酸成分と好ましくは0.8～2当量（モル比）のジオールとを公知の方法（WO98/41578等に記載の方法）に準じて、重縮合反応させることにより得ることができる。ジカルボン酸の代わりに、ジカルボン酸ジエステル（ジメチルエステル、ジエチルエステル等）等を用いてもよい。また、ジカルボン酸の両端に2倍モル以上のジオールを反応させ、一旦、両末端がジオールになったものを合成し、その後、ジオールを留去させながら重縮合させることにより、本発明のポリエステルを得ることもできる。

## 【0017】

これらの重縮合反応の際に触媒を使用してもよく、該触媒としては、例えば、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、バナジウム、カルシウム、亜鉛、コバルト、マンガン、錫、タングステン、ゲルマニウム、チタン、アンチモン、アルミニウム、ハフニウム、鉄等の金属酸化物および金属塩化物、チタントetraブトキシド、チタントetraイソプロポキシド等のアルキルチタネート、2-エチルヘキサノ酸スズ、ジブチルスズジラウリレート等の錫化合物、フッ化ホウ素、フッ化リン、フッ化スズ、フェニルホウ酸、3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニルホウ酸等の置換ホウ酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、またはそれらの塩（カリウム、ナトリウム、マグネシウム、バナジウム、カルシウム、亜鉛、コバルト、マンガン、錫、タングステン、ゲルマニウム、チタン、アンチモン等の金属塩やアンモニウム塩等）もしくはそれらのエステル（エチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、ヘキシルエステル、イソデシルエステル、オクタデシルエステル、デシルエステル、ステアリルエステル、フェニルエステル等）等があげられ、該触媒は、本発明のポリエステルの原料に対して、0.0001～3重量%となるように使用されるのが好ましい。

## 【0018】

重縮合反応は、好ましくは50～280℃、より好ましくは100～250℃で必要に応じて減圧下で行う。

本発明のポリエステルの原料である分枝グルタル酸は、1つないし複数個の低

級アルキル側鎖を有するグルタル酸を意味し、その好ましい具体例としては、2, 4-ジアルキルグルタル酸、3-アルキルグルタル酸、2, 3-ジアルキルグルタル酸等があげられ、中でも、2, 4-ジエチルグルタル酸がより好ましい。前記の分枝グルタル酸は、単独でまたは2種類以上混合して用いられる。

## 【0019】

分枝グルタル酸は、対応するジオールから、公知の方法〔油化学19巻、第12号、1087頁（1970年）、特開平6-72948号公報等〕に準じて、製造することができる。

本発明のポリエステル原料であるジカルボン酸成分は、分枝グルタル酸以外のジカルボン酸を含んでいてもよい。分枝グルタル酸以外のジカルボン酸を併用する場合、分枝グルタル酸の使用量は、ジカルボン酸の全使用量中20モル%以上であるのが好ましく、さらには30モル%以上であるのがより好ましい。分枝グルタル酸の使用量が20モル%以上であると、得られるポリエステルの耐加水分解性がより優れ、さらに該ポリエステルの有機溶媒に対する溶解性がより優れる。

## 【0020】

分枝グルタル酸以外のジカルボン酸としては、カルボキシル基を2つ有する化合物であれば特に限定されないが、好ましくは、炭素数3～22のジカルボン酸があげられ、その好ましい具体例としては、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、2, 5-ジエチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、2, 2, 5, 5-テトラメチルアジピン酸、ピメリン酸、3, 3-ジエチルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸等の脂肪族ジカルボン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、トリシクロデカンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-フェニレンジオキシジ酢酸、1, 3-フェニレンジオキシジ酢酸、ジフェン酸、ジ安息香酸、4, 4'-オキシジ安息香酸、ジフェニルメタン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸等の芳香

族ジカルボン酸等があげられる。前記のジカルボン酸は、単独でまたは2種類以上混合して用いられる。

# 【0021】

また、本発明のポリエステル原料として、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸等の3つ以上のカルボキシル基を有するカルボン酸を、生成するポリエステルの溶融成形が可能な範囲内で用いてもよい。

本発明のポリエステルの原料であるジオールとしては、水酸基を2つ有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、2-メチル-1, 2-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 3-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサジオール、1, 5-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 3-ジメチル-2, 3-ブタンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 2-オクタジオール、1, 8-オクタジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 8-オクタジオール、2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサジオール、1, 10-デカンジオール、5-メチル-1, 9-ノナンジオール、1, 12-ドデカンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-イソプロピル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、キシレンジオール等のジオールがあげられる。前記のジオールは、単独でまたは2種類以上混合して用いられる。

【 0 0 2 2 】

また、本発明のポリエステル原料として、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の3つ以上の水酸基を有するアルコールを、生成するポリエステルの溶融成形が可能な範囲内で用いてもよい。

本発明のポリエステルの数平均分子量は、300～1,000,000であるのが好ましく、500～200,000であるのがより好ましい。

【 0 0 2 3 】

本発明のポリエステルは、種々の用途に応じて、安定化剤、着色剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、ガラス繊維、可塑剤、潤滑剤等の添加剤が添加されていてもよく、添加剤の使用量は、本発明のポリエステルに対して、0.001～5重量%であるのが好ましい。

本発明のポリエステルは、例えば、射出成形、ブロー成形、押し出し成形、圧縮成形、延伸、真空成形等により成形することができる。また、本発明のポリエステルは、有機溶媒（アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物やジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、クロロホルム等）に溶解して加工することもできる。

【 0 0 2 4 】

本発明のポリエステルは、種々の形態の成形体にすることができ、公知の方法（プラスチック加工技術便覧、日本工業新聞社 1969年等）に準じて、例えば、シート、フィルムまたは繊維等に成形することも可能である。

本発明のポリエステルは、各種の成形材料、生分解性材料、塗料、接着剤、ポリウレタンまたはポリエステルエラストマー等の原料、エポキシ樹脂の硬化剤等の用途に有用である。

【 0 0 2 5 】

本発明のポリエステルは、有機溶媒（有機溶媒としては、前記の有機溶媒等をあげることできる）に対する溶解性が高い。

また、本発明のポリエステルは、耐加水分解性、耐アルカリ、耐酸性、耐候性等に優れている。

本発明のポリエステルの長期間の加水分解によりモノマーに解重合したものは

、生分解性にも優れていることから、本発明のポリエステルは、生分解性ポリマーとしても有用である。

## 【0026】

また、本発明のポリエステルにおいて両末端が水酸基のものと、イソシアネート化合物とを公知の方法（WO96/9334等）に準じて、好ましくは50～150℃で反応させることにより、本発明のポリウレタンを製造することができる。ここで使用されるポリエステルとしては、数平均分子量が300～5,000であるものが好ましい。

## 【0027】

また、ポリウレタンの原料に必要な応じて、鎖伸長剤を加えてもよく、該鎖伸長剤としては、プロピレンジアミン等の2つ以上のアミノ基を有する化合物、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等の2つ以上の水酸基を有する化合物等があげられ、その使用量は、ポリウレタンの全原料中、0.5～10重量%であるのが好ましい。また、イソシアネート化合物としては、2つ以上のイソシアネート基を有する化合物が好ましく、その具体例としては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等があげられ、該イソシアネート化合物は、ポリウレタンの全原料中の水酸基の数に対して、イソシアネート基の数が0.9～1.2になるように使用されるのが好ましい。本発明のポリウレタンの重量平均分子量は、10,000～3,000,000であるのが好ましく、50,000～1,000,000であるのがより好ましい。本発明のポリウレタンは、耐加水分解性、耐アルカリ性、耐酸性、耐候性等に優れ、成形材料、人工皮革、塗料等として有用である。

## 【0028】

## 【実施例】

実施例中に示すポリエステルの酸価および水酸基価は、以下の方法により測定した。

酸価の測定方法：試料1～3gを300mlの三角フラスコに精秤し、50mlのエタノールに溶解後、フェノールフタレインを指示薬として0.1mol/L

の水酸化カリウムのエタノール溶液により中和滴定した。以下の式により酸価を求めた。

【0029】

【数1】

$$\text{酸価 (mg KOH/g)} = X (\text{ml}) \times 0.1 \times 56.1 / Y (\text{g})$$

X : 0.5mol/Lの水酸化カリウムのエタノール溶液の滴定量

Y : 試料の重量

【0030】

水酸基価の測定方法：試料1～3 gを300 mlの三角フラスコに精秤し、無水酢酸のピリジン溶液(9.8重量%) 10 mlを加えて100℃で1時間加熱した。加熱後、試料に水10 mlとピリジン10 mlを加え、100℃で10分間加熱した。試料を冷却後、ブタノール10 mlを加えクレゾールレッドとチモールブルーの混合液(重量比 1 : 3)を指示薬として、0.5 mol/Lの水酸化カリウムのエタノール溶液により中和滴定した。試料を入れない以外は上記と同様の操作を行い、中和に要した0.5 mol/Lの水酸化カリウムのエタノール溶液の滴定量をブランク試験の滴定量とした。以下の式により水酸基価を求めた。

【0031】

【数2】

$$\text{水酸基価 (mg KOH/g)} = \{X (\text{ml}) - Y (\text{ml})\} \times 0.5 \times 56.1 / Z (\text{g})$$

X : ブランク試験での滴定量

Y : 試料を入れた場合の滴定量

Z : 試料の重量

【0032】

参考例 1 : 2, 4-ジエチルグルタル酸の合成

2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール (商品名：キョーワジオールP

D-9

協和油化株式会社製、純度93.9%) 160.3 g、水酸化カリウム(純度86%) 156.6 gおよび炭素数12のパラフィン混合物(商品名：キョーワゾールC1200-H 協和油化株式会社製) 102.2 gを、還流器、圧力コ

ントロール弁および温度コントロール可能な電熱炉を備えた1 Lニッケル製オートクレーブに仕込み、1 MPa 下で加熱攪拌した。発生する水素ガスをガスマーターで測定し、反応の進行を追跡した。230℃付近よりガスの発生が確認され、さらに、250～270℃に保って反応を続けた。250℃に達してから、3.5時間後に89.4 Lの水素が発生した。さらに30分間反応を続けたが、その間、水素ガスは0.8 L発生し、水素発生量は理論量と一致し、反応率は100%であった。反応後、2,4-ジエチルグルタル酸二カリウムを含む反応液を水に溶解させ、さらに硫酸を加え、粗2,4-ジエチルグルタル酸を得た。この粗2,4-ジエチルグルタル酸を水洗し、n-ヘキサンで晶析で精製し、ろ過後、2,4-ジエチルグルタル酸142.5 g (白色結晶)を得た。得られた2,4-ジエチルグルタル酸の純度は98.3% (酸価より算出)であった (収率79.1%)。

## 【0033】

実施例1：2,4-ジエチルグルタル酸と2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオールを原料とした両末端水酸基のポリエステル (ポリエステルポリオール) の合成

フラスコ中に2,4-ジエチルグルタル酸5.0 mol (941 g) と2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール8.0 mol (1282 g) を仕込み、200～220℃、窒素雰囲気下で攪拌、混合した。生成水を除去しながら、酸価が5 mg KOH/g 以下になった時点で徐々に減圧し、最終的に0.4～0.65 kPa にした。さらに220℃として、酸価が1.0 mg KOH/g 以下でかつ水酸基価が27.5 mg KOH/g になった時点で攪拌を止め、容器に回収した後に室温まで冷却し、目的のポリエステルポリオールを得た。最終的に得られたポリエステルの酸価は0.9 mg KOH/g であり、数平均分子量は約2,000であった。

## 【0034】

実施例2：2,4-ジエチルグルタル酸と2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオールを原料とした両末端カルボキシル基のポリエステル (数平均分子量：約800) の合成

フラスコ中に2, 4-ジエチルグルタル酸3.0mol (565g)と2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール2.0mol (321g)を仕込み、200~220℃、窒素雰囲気下で攪拌、混合した。生成水を除去しながら、反応を進め、酸価が139.5mg KOH/gになった時点で反応を終了した。最終的に得られたポリエステル酸価は139.5mg KOH/gであり、数平均分子量は約800であった。

## 【0035】

実施例3: 2, 4-ジエチルグルタル酸と2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールを原料としたポリエステルポリオール(数平均分子量: 約5,000)の合成

フラスコ中に2, 4-ジエチルグルタル酸5.0mol (941g)と2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール8.0mol (1282g)を仕込み、200~220℃、窒素雰囲気下で攪拌、混合した。生成水を除去しながら、酸価が5mg KOH/g以下になった時点で触媒としてチタンテトラブトキシドを0.1重量%を加えた後、徐々に減圧し、最終的に0.13~0.013kPaにした。さらに240℃として、水酸基価が11.6mg KOH/gになった時点で攪拌を止め、容器に回収した後に室温まで冷却し、目的のポリエステルを得た。得られたポリエステルの重量平均分子量は121,000、数平均分子量は5,020であった。

## 【0036】

ポリエステルおよびポリウレタンの数平均分子量、重量平均分子量は、以下の分析条件により、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した。

(分子量測定法)

カラム: TSK gel Super HM-H, TSK gel Super HM-M (2本) [いずれも東ソー(株)製]を直列につなげて使用した。

移動相: テトラヒドロフラン 流量: 0.5ml/分

内部標準物質: ポリスチレン

カラム温度: 40℃

## 【0037】



比較例 1 : アジピン酸と 2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールを原料としたポリエステルポリオール (数平均分子量 : 約 2, 000) の合成

フラスコ中にアジピン酸 5.0 mol (730 g) と 2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール 7.5 mol (1202 g) を仕込み、200~220℃、窒素雰囲気下で攪拌、混合した。生成水を除去しながら、酸価が 5 mg KOH/g 以下になった時点で徐々に減圧し、最終的に 0.4~0.65 kPa にした。さらに 220℃ として、酸価が 0.2 mg KOH/g 以下でかつ水酸基価が 28.0 mg KOH/g になった時点で攪拌を止め、容器に回収した後に室温まで冷却し、目的のポリエステルを得た。最終的に得られたポリエステルの酸価は 0.2 mg KOH/g であった。

#### 【0038】

比較例 2 : アジピン酸と 2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールを原料とした両末端カルボキシル基のポリエステル (数平均分子量 : 800) の合成

フラスコ中にアジピン酸 3.0 mol (438 g) と 2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール 2.0 mol (321 g) を仕込み、200~220℃、窒素雰囲気下で攪拌、混合した。生成水を除去しながら、反応を進め、酸価が 169.0 mg KOH/g になった時点で反応を終了した。最終的に得られたポリエステルの酸価は 169.0 mg KOH/g であった。

#### 【0039】

#### 試験例 1

実施例 1、2 および比較例 1、2 で得られたポリエステル 2 g、蒸留水 5 g を密閉容器に仕込み、100℃ の恒温庫にて所定期間放置した。試験後、約 100 ml のテトラヒドロフランを加えて均一溶液として、試料の酸価測定を行い、試験前後の変化を調べた。結果を表-1 に示す。

#### 【0040】

【表 1】

表-1：耐加水分解性試験

試験サンプル 試験期間	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
試験前 (酸価)	0.9	139.5	0.2	169.0
1 週間 (酸価)	1.1	150.0	2.2	280.0
2 週間 (酸価)	1.2	167.0	24.0	303.0

単位；mgKOH/g

【0041】

表-1より本発明のポリエステルは、酸価の上昇が少なく、耐加水分解性に優れていることがわかる。

【0042】

## 実施例3および比較例3

実施例1または比較例1で得られたポリエステルと1,4-ブタンジオールとを混合し、120℃に加熱した。この混合液に、別の容器で予め、120℃に加熱した4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを混合して、120℃で約3分間、熔融重合を行った。得られた重合物を80℃で3日間、熟成することにより、目的のポリウレタンを合成した。原料の仕込量、重量平均分子量は、表-2に示す通りである。

【0043】

## 試験例3

実施例3および比較例3で得られたポリウレタン2g、蒸留水5gを密閉容器に仕込み、100℃の恒温庫にて所定期間放置した。試験後、容器よりポリウレタンを取り出し、重量平均分子量測定（前記の分析条件により測定）を行い、試験前後の変化を調べた。結果を表-2に示す。

【0044】

【表 2】

表-2：耐加水分解性試験

			実施例 3	比較例 3
ポリウレタン の原料	ポリエステルポリオール		実施例 1 で製造した ポリエステル  (178.2)	比較例 1 で 製造した ポリエステル (179.8)
	鎖伸長剤		1, 4-ブタンジオール (26.2)	同左 (25.8)
	ジイソシアネート		4, 4'-ジフェニル メタンジイソシアネート (95.6)	同左 (94.3)
	重量平均分子量		8.1万	9.2万
耐加水分解性 試験後の 重量平均分子量	試験期間	1 週間	7.9万	6.1万
		2 週間	7.8万	2.9万

( ) 内は仕込み量[重量部]

## 【0045】

表-2 より本発明のポリウレタンは、試験後の重量平均分子量の低下が少なく、耐加水分解性に優れていることがわかる。

## 【0046】

## 【発明の効果】

本発明により、耐加水分解性に優れるポリエステルおよびポリウレタンが提供される。

【書類名】 要約書

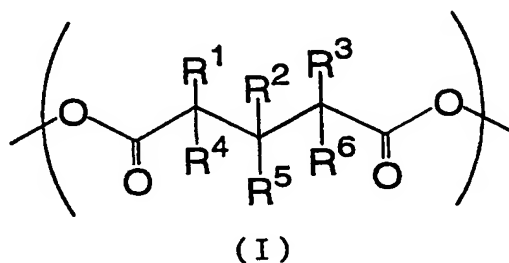
【要約】

【課題】 本発明の目的は、耐加水分解性に優れるポリエステルおよびポリウレタンを提供することにある。

【解決手段】 本発明は、以下の〔1〕～〔3〕等を提供する。

〔1〕 分子内に一般式（I）

【化9】



（式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、同一または異なって水素原子または低級アルキルを表すが、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ のうち少なくとも1つは低級アルキルである）で表される構造単位を有するポリエステル。

〔2〕  $R^1$ および $R^3$ が同一または異なって低級アルキルであり、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ が水素原子である〔1〕記載のポリエステル。

〔3〕  $R^1$ および $R^3$ がともにエチルであり、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ が水素原子である〔1〕記載のポリエステル。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000162607]

- |          |                   |
|----------|-------------------|
| 1. 変更新月日 | 1990年 8月 6日       |
| [変更理由]   | 新規登録              |
| 住 所      | 東京都千代田区大手町1丁目6番1号 |
| 氏 名      | 協和油化株式会社          |